

WUJI JI FENXI HUAXUE

高等学校教材

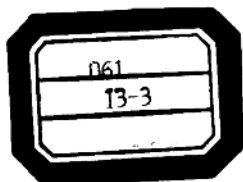
无机及分析化学

(第三版)

南京大学《无机及分析化学》编写组

高等教育出版社





1751374

高等学校教材

无机及分析化学

(第三版)

南京大学《无机及分析化学》编写组

01508-10



高等教育出版社



北师大图书 B1369675

(京)112号

内 容 提 要

本书是陈荣三等编《无机及分析化学》(第二版)的修订本。

本版以“少而精,精而新”的原则,努力把传统内容与现代新内容相结合,对第二版教材作了较大幅度的修订或重新编写。全书仍分无机化学和分析化学两大部分,第一章至第十三章为无机化学部分,第十四章至第二十二章为分析化学部分。本书全面采用国家法定单位制,书末附习题答案,以利自学。

本书可作为综合性大学和师范院校生物学类专业教材,也可作为农、林、医等院校有关专业的教材。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/南京大学《无机及分析化学》编写组
编. —3版. —北京:高等教育出版社,1998
高等学校教材
ISBN 7-04-006432-4

I. 无… II. 南… III. ①无机化学-高等学校-教材②
分析化学-高等学校-教材 IV. 061

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第26046号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街55号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

中国科学院印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 30.25 插页 1 字数 750 000

1978年2月第1版

1998年5月第3版 1998年5月第1次印刷

印数 0 001—5 125

定价 24.30元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

第三版前言

《无机及分析化学》(第二版)出版至今已逾十年,由于科学的进步、学科的发展和教改的深化,早有必要对第二版教材作相应的充实、调整和修订。1992年,《无机及分析化学》(第三版)已被列入国家教委高等学校“八五”教材建设规划。同年我们拟订了第三版编写大纲,分寄给全国20多所高等院校征求意见,以后参照反馈意见,按大纲编写第三版教材。在国家教委支持下,受高等教育出版社的委托,1993年10月在厦门大学召开了《无机及分析化学》(第三版)教材编写讨论会,出席会议的有复旦大学、武汉大学、四川大学、华东师范大学、上海师范大学、暨南大学、黑龙江大学、河北师范大学、安徽大学、贵州大学、南京师范大学、福建师范大学、杭州大学、厦门大学和南京大学等15所高校的教师代表23人。会上传阅了第三版教材的部分书稿,并进行了热烈地、认真地讨论。一致认为:第三版比第二版的主要内容,在深度、广度和知识连贯性等方面有长足的进步;同时又从不同的角度对书稿提出了坦诚的修改意见。由于编写小组人员变动,1996年春,南京大学特邀复旦大学杜岱春教授和南开大学袁婉清教授加盟参加《无机及分析化学》编写组。大家达成如下共识:为适应当前教改形势的需要,教材内容应尽可能贯彻“少而精、精而新”的原则,努力把传统内容与现代新内容结合起来。于是对原第二版内容作了较大幅度的修订或重写。1. 全面采用国家法定单位制。2. 无机化学部分调整理论和元素化学内容的比例,增加有关元素的重要化学反应以及反映近代无机化学的新材料、新知识的内容。3. 分析化学部分删去定性分析,增加仪器分析内容,全部重写。4. 鉴于生物学的发展和生物学类专业的需要,把原来分散的“元素在生物体内的作用”内容合并,改写为第十三章生命元素及其在生物体内的作用。5. 注意习题的多样性,增加数量,以利选择。

参加本书第三版编写的有黄孟健(第一、二、三、五、六、七、九、十、十一、十二章)、陈荣三(第四、八、十三章)、杜岱春(第十四、十五、十八、十九、二十、二十一、二十二章)和袁婉清(第十六、十七章),全书由陈荣三教授统稿。

自从生物学进展步入分子水平以来,其发展一日千里,它越来越多地需要运用化学概念和方法,且在许多方面,生物学与化学的界限正在变得模糊,而作为化学教师日感形势逼人。编者水平有限,务望广大读者不吝赐教。

编者

1996年12月

第二版前言

《无机及分析化学》第一版自 1978 年初问世以来已有六年。在 1980 年 5 月长春召开的全国高等院校理科化学教材编审会议上修订了《无机及分析化学教学大纲》，并把修订《无机及分析化学》一书列入计划，要求我们编写出适合我国四化建设需要、符合高等学校实际以及达到教学大纲要求的新教材。

我们已在数年前完成本书的改写工作，并在南京大学、南京师范大学等几个学校生物系试用至今。1983 年 6 月，受教育部委托，由兰州大学、华东师范大学、西北大学、复旦大学、南开大学、四川大学、云南大学、山东大学、华中师范学院、辽宁师范学院、南京师范大学、安徽中医学院及南京大学等 13 所高等院校代表共 18 人组成审稿小组，对本书第二版进行了严肃、认真、充分地评议和讨论，热情和坦率地提出许多宝贵意见，据此，我们进行了修改、统稿和定稿。

本书第二版比初版有了较大的更动，主要表现在：1. 为适应目前高校的实际情况，把无机化学部分和分析化学部分分开编写；2. 新增加气体、溶液和化学热力学内容；3. 加强了分析化学、原子结构和分子结构等章节的内容；4. 充实了元素化学，并将这部分内容按原子的电子构型分区进行讨论。

本书中标有 * 的章节，由讲授教师酌情选择。

参加本书第二版编写工作的有钱可萍（第 1、3、7、8 章）、黄孟健（第 2、6、12、13 章）、陈荣三（第 4、5、9、10、11 章）和张树成（第 14、15、16、17、18 章）。全书由陈荣三通读统稿。

本书第二版承中国科学院学部委员、南京大学戴安邦和高鸿两位教授关怀和指导，编者深表感谢。

限于编者水平，错误及不妥之处恐难避免，敬希读者不吝指正。

编者

1984 年 3 月

第一版前言

《无机及分析化学》是生物系各专业学生学习的第一门基础化学课程。本课程在元素周期律、原子和分子结构理论和四大化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和络合离解平衡)原理的基础上,讨论重要元素及其化合物的结构、组成、性质、变化规律及其含量测定的一般方法。教材内容尽可能和生物系各专业对化学基础的要求相结合,为学习后继课程及从事专业实践打下必要的基础。

本教材是按照1977年10月普通高等学校理科化学教材编写会议所拟定的《无机及分析化学》(生物系通用)编写大纲编写的,它适用于有关高等院校生物系各专业一年级,其中个别注上*号的章节,由各校自行选择。本教材也可供农、医等院校的相近专业选用,使用它的同志们可以根据专业要求、教学对象、学时数等具体情况灵活掌握。本教材一般需要80学时(不包括打*内容),并另编有《无机及分析化学实验》教材(100学时)配合使用。

由于编写时间仓促以及限于编者水平,错误不妥之处,在所难免,敬希同志们不吝指正。

本教材承南京大学化学系戴安邦教授审阅和指导,兰州大学化学系张淑民同志和西北大学化学系刘翊纶同志也审阅了其中部分章节并提出宝贵意见,特此致谢。

编者

1978年1月

目 录

第一章 气体和溶液	(1)	§ 2-4 热力学第二定律	(28)
§ 1-1 气体	(1)	一、化学反应的自发性	(28)
一、理想气体状态方程式	(1)	二、熵	(29)
二、道尔顿(Dalton)分压定律	(2)	三、热力学第二定律	(30)
§ 1-2 水	(4)	四、标准摩尔熵	(30)
一、天然水源	(4)	§ 2-5 吉布斯自由能及其应用	(31)
二、水污染	(5)	一、吉布斯(Gibbs)自由能	(31)
三、水的净化	(5)	二、标准生成吉布斯自由能	(33)
§ 1-3 溶液	(6)	三、 ΔG 与温度的关系	(33)
一、分散系	(6)	习题	(34)
二、稀溶液的通性	(7)	第三章 化学反应速率和化学平衡	(37)
§ 1-4 胶体溶液	(11)	§ 3-1 化学反应速率及其表示法	(37)
一、溶胶的制备	(11)	§ 3-2 浓度对反应速率的影响	(39)
二、溶胶的性质	(12)	一、基元反应和非基元反应	(39)
三、胶团结构和电动电势	(13)	二、质量作用定律	(40)
四、溶胶的稳定性与聚沉	(14)	三、如何确定非基元反应的速率方程式	(40)
五、大分子溶液及凝胶	(15)	* 四、反应机理	(42)
习题	(15)	§ 3-3 温度对反应速率的影响	(43)
第二章 化学热力学基础	(17)	§ 3-4 反应速率理论简介	(45)
§ 2-1 一些常用的术语	(17)	一、碰撞理论	(45)
§ 2-2 热力学第一定律	(18)	二、过渡态理论	(46)
一、热和功	(18)	§ 3-5 催化剂对反应速率的影响	(47)
二、热力学能	(18)	§ 3-6 化学平衡	(48)
三、热力学第一定律	(19)	一、可逆反应和化学平衡	(48)
四、可逆过程与最大功	(19)	二、经验平衡常数	(49)
§ 2-3 热化学	(20)	三、标准平衡常数及其有关的计算	(50)
一、等容反应热、等压反应热和焓的概念	(20)	四、多重平衡规则	(53)
二、热化学方程式	(22)	§ 3-7 化学平衡的移动	(54)
三、盖斯定律	(23)	习题	(56)
四、生成焓	(25)	第四章 解离平衡	(60)
五、水合离子的标准生成焓	(26)	§ 4-1 弱电解质的解离平衡和强电解	
六、键能与反应焓变的关系	(27)		

质溶液	(60)	三、选择氧化剂和还原剂	(101)
一、弱电解质的解离平衡	(60)	四、判断氧化还原反应进行的次序	(101)
二、同离子效应和盐效应	(62)	五、求平衡常数和溶度积常数	(101)
三、多元弱酸的解离平衡	(63)	§ 5-5 元素电势图及其应用	(103)
四、强电解质溶液	(65)	习题	(105)
§ 4-2 溶液的酸碱性	(66)	第六章 原子结构	(109)
一、水的解离和 pH 标度	(66)	§ 6-1 微观粒子的波粒二象性	(109)
二、盐类水溶液的酸碱性	(67)	一、氢光谱和玻尔理论	(109)
三、影响盐类水解的因素	(71)	二、微观粒子的波粒二象性	(111)
§ 4-3 缓冲溶液	(72)	三、测不准原理	(112)
一、缓冲作用原理和计算公式	(72)	§ 6-2 氢原子核外电子的运动状态	(112)
二、缓冲溶液的配制	(74)	一、波函数和薛定谔方程	(112)
三、缓冲作用在生物等方面的重要		二、波函数和电子云图形	(114)
意义	(74)	三、四个量子数	(117)
§ 4-4 酸碱理论	(75)	§ 6-3 多电子原子核外电子的运动	
一、酸碱的质子论	(75)	状态	(118)
二、酸碱的电子论	(77)	一、屏蔽效应和穿透效应	(118)
三、硬软酸碱(HSAB)规则	(78)	二、原子核外电子排布	(119)
§ 4-5 沉淀溶解平衡和溶度积	(79)	§ 6-4 原子结构和元素周期律	(122)
§ 4-6 沉淀的生成和溶解	(81)	一、核外电子排布与周期表的关系	(122)
一、沉淀的生成	(81)	二、原子结构与元素基本性质	(123)
二、沉淀的溶解	(84)	§ 6-5 放射性同位素及其应用	(125)
习题	(85)	一、放射性同位素	(125)
第五章 氧化还原反应	(88)	二、放射性同位素的应用	(126)
§ 5-1 氧化还原反应的基本概念	(88)	习题	(127)
一、氧化和还原	(88)	第七章 分子结构	(130)
二、氧化数	(89)	§ 7-1 离子键	(130)
§ 5-2 氧化还原方程式配平	(90)	一、离子键理论的基本要点	(130)
一、氧化数法	(90)	二、决定离子化合物性质的因素——	
二、离子电子法	(91)	离子的特征	(131)
§ 5-3 电极电势	(92)	三、晶格能	(132)
一、原电池	(92)	§ 7-2 共价键	(133)
二、电极电势	(93)	一、价键理论	(133)
三、能斯特(Nernst)方程式	(96)	二、共价键的特性	(134)
四、原电池的电动势与 $\Delta_r G$ 的关系	(97)	§ 7-3 轨道杂化理论	(135)
§ 5-4 电极电势的应用	(98)	一、轨道杂化理论的基本要点	(135)
一、计算原电池的电动势	(98)	二、杂化轨道的类型	(136)
二、判断氧化还原反应进行的方向	(99)	§ 7-4 价层电子对互斥理论	(138)

§ 7-5 分子轨道理论简介	(140)	一、晶型	(180)
一、分子轨道理论的基本要点	(141)	二、溶解性	(181)
二、能级图	(141)	三、含酸盐的热稳定性	(182)
三、应用举例	(142)	§ 9-5 锂、铍的特殊性和对角线规则	(183)
§ 7-6 金属键	(143)	习题	(184)
一、金属晶格	(143)	第十章 p 区元素	(186)
二、金属键	(143)	§ 10-1 卤素	(186)
§ 7-7 分子的极性和分子间力	(144)	一、卤素概述	(186)
一、分子的极性	(144)	二、卤化氢和卤化物	(188)
二、分子间力	(145)	三、卤素含氧酸及其盐	(190)
§ 7-8 离子极化	(146)	§ 10-2 氧族	(191)
§ 7-9 氢键	(147)	一、氧族元素概述	(191)
§ 7-10 晶体的内部结构	(148)	二、氢化物	(193)
习题	(149)	三、氧化物及其水合物的酸碱性	(194)
第八章 配位化合物	(152)	四、金属硫化物	(195)
§ 8-1 配位化合物的组成和定义	(152)	五、硫的含氧酸及其盐	(196)
§ 8-2 配位化合物的类型和命名	(154)	§ 10-3 氮族	(198)
一、配合物的类型	(154)	一、氮族元素概述	(198)
二、配合物的命名	(155)	二、氨和铵盐	(198)
§ 8-3 配位化合物的化学键本性	(156)	三、氮的含氧酸及其盐	(200)
一、价键理论	(156)	四、磷及其化合物	(202)
二、晶体场理论	(158)	五、砷的化合物	(204)
§ 8-4 配位解离平衡	(163)	§ 10-4 碳族	(205)
一、配位解离平衡和平衡常数	(163)	一、碳族元素概述	(205)
二、配位解离平衡的移动	(165)	二、碳的化合物	(206)
§ 8-5 螯合物的稳定性	(167)	三、硅的化合物	(207)
§ 8-6 配体对中心原子的影响和配 体反应性	(170)	四、锡和铅的化合物	(209)
§ 8-7 配合物在生物、医药等方面的 应用	(171)	§ 10-5 硼族	(211)
习题	(171)	一、硼族元素概述	(211)
第九章 s 区元素	(174)	二、硼的化合物	(211)
§ 9-1 s 区元素概述	(174)	三、铝及其化合物	(213)
§ 9-2 单质的化学性质	(177)	习题	(214)
§ 9-3 氧化物和氢氧化物	(178)	第十一章 ds 区元素	(217)
一、氧化物	(178)	§ 11-1 ds 区元素概述	(217)
二、氢氧化物	(179)	§ 11-2 ds 区元素单质的重要性质	(218)
§ 9-4 盐类	(180)	§ 11-3 ds 区元素的重要化合物	(219)
		一、氧化物和氢氧化物	(219)
		二、铜盐	(220)

三、银盐	(222)	二、必需微量元素的生物功能	(252)
四、锌盐	(222)	§ 13-4 铅、镉和汞的毒性	(255)
五、汞盐	(223)	习题	(256)
习题	(225)	第十四章 分析化学概论	(257)
第十二章 d 区元素和 f 区元素	(227)	§ 14-1 分析化学的任务和它与生物	
§ 12-1 d 区元素概述	(227)	学的关系	(257)
一、d 区元素和过渡元素	(227)	§ 14-2 定量分析方法的分类	(257)
二、d 区元素的特性	(227)	一、化学分析法	(258)
§ 12-2 钛	(229)	二、物理和物理化学分析法——仪	
一、钛的性质和用途	(229)	器分析法	(258)
二、钛的化合物	(229)	§ 14-3 定量分析的过程及分析结果	
§ 12-3 钒	(230)	的表示	(258)
§ 12-4 铬、钼、钨	(231)	一、定量分析的过程	(258)
一、铬的化合物	(231)	二、分析结果的表示方法	(259)
二、钼和钨的化合物	(234)	第十五章 定量分析的误差和分析结果	
三、多酸和多碱	(234)	的数据处理	(260)
§ 12-5 锰	(236)	§ 15-1 有效数字及运算规则	(260)
一、锰(II)化合物	(236)	一、有效数字	(260)
二、锰(IV)化合物	(236)	二、运算规则	(261)
三、锰(VI)和锰(VII)化合物	(237)	§ 15-2 定量分析误差的产生及表示	
§ 12-6 铁系元素	(238)	方法	(262)
一、氧化物和氢氧化物	(238)	一、定量分析误差的产生	(262)
二、盐类	(239)	二、误差的表示方法——准确度、精	
三、配合物	(240)	密度、误差和偏差	(262)
§ 12-7 f 区元素	(242)	§ 15-3 提高分析结果准确度的方	
一、镧系收缩	(243)	法	(265)
二、镧系元素的性质和用途	(243)	一、减少系统误差的方法	(265)
习题	(244)	二、减少偶然误差的方法	(265)
第十三章 生命元素及其在生物体		§ 15-4 实验数据的统计处理	(265)
内的作用	(247)	一、偶然误差的正态分布	(266)
§ 13-1 生命元素和生物无机化学的		二、平均值的置信区间	(266)
关系	(247)	三、测定结果离群值的舍弃	(269)
§ 13-2 生命元素	(247)	四、分析结果的数据处理与报告	(269)
一、宏量元素	(248)	习题	(270)
二、必需微量元素	(249)	第十六章 重量分析法	(272)
§ 13-3 生命元素在生物体内的作		§ 16-1 重量分析法概论	(272)
用	(251)	一、沉淀重量法对沉淀形式的要求	(272)
一、宏量元素的生物功能	(251)	二、对称量形式的要求	(272)

§ 16-2 沉淀的完全程度与影响沉淀溶解度的因素	(273)	四、混合离子的滴定	(321)
一、酸效应	(273)	五、配位滴定的方式和应用示例	(324)
二、配位效应	(273)	§ 17-4 氧化还原滴定法	(325)
§ 16-3 影响沉淀纯度的因素	(274)	一、氧化还原滴定法概述	(325)
一、共沉淀	(274)	二、氧化还原滴定法基本原理	(326)
二、后沉淀	(275)	三、氧化还原预处理	(328)
§ 16-4 沉淀的形成与沉淀条件	(275)	四、氧化还原滴定法的分类及应用示例	(329)
一、沉淀的类型	(275)	§ 17-5 沉淀滴定法	(333)
二、沉淀形成的一般过程	(275)	一、沉淀滴定法概述	(333)
三、沉淀条件的选择	(276)	二、沉淀滴定的滴定曲线	(333)
四、有机沉淀剂	(277)	三、沉淀滴定法的终点检测	(334)
§ 16-5 沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧和分析结果的计算	(277)	四、应用示例	(337)
一、沉淀的过滤、洗涤、烘干或灼烧	(277)	习题	(337)
二、结果的计算	(278)	第十八章 紫外-可见吸光光度法	(340)
习题	(278)	§ 18-1 紫外-可见吸光光度法概论	(340)
第十七章 滴定分析法	(280)	一、紫外-可见吸光光度法的特点	(340)
§ 17-1 滴定分析法概论	(280)	二、物质对光的选择性吸收	(341)
一、滴定分析过程和方法分类	(280)	三、物质对光吸收的本质	(341)
二、滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式	(280)	§ 18-2 光的吸收定律——朗伯-比耳定律	(342)
三、标准溶液的配制、基准物、基准溶液	(281)	§ 18-3 偏离比耳定律的原因	(343)
四、滴定分析法中的计算	(282)	一、比耳定律的局限性	(343)
§ 17-2 酸碱滴定法	(284)	二、非单色入射光引起的偏离	(344)
一、弱酸(碱)溶液中各物种的分布	(284)	三、由于溶液本身发生化学变化的原因而引起的偏离	(344)
二、酸碱溶液中氢离子浓度的计算	(287)	§ 18-4 紫外-可见吸光光度计	(345)
三、缓冲溶液	(293)	一、基本部件及性能	(345)
四、酸碱指示剂	(294)	二、几种常用的分光光度计	(347)
五、酸碱滴定的滴定曲线及指示剂的选择	(297)	§ 18-5 显色反应与显色条件的选择	(348)
六、酸碱滴定法的应用	(304)	一、对显色反应的要求	(348)
七、非水溶剂中酸碱滴定的简介	(307)	二、显色反应条件的选择	(348)
§ 17-3 配位滴定法	(309)	§ 18-6 仪器测量误差和测量条件的选择	(350)
一、配位滴定法概述	(309)	一、入射光波长的选择	(350)
二、氨羧配位剂与配位平衡	(309)		
三、配位滴定的基本原理	(315)		

二、光度计读数范围的选择	(350)	二、检出极限	(369)
三、参比溶液的选择	(351)	§ 19-7 原子吸收分光光度法在生物学中的应用	(370)
§ 18-7 应用示例	(352)	习题	(371)
一、单组分的测定	(252)	第二十章 电势分析法	(373)
二、多组分的测定	(352)	§ 20-1 电势分析法基本原理	(373)
§ 18-8 紫外光度法在生物学中的应用	(353)	§ 20-2 参比电极	(374)
§ 18-9 分子荧光分析法	(354)	一、甘汞电极	(374)
一、荧光分析法的一般介绍	(354)	二、银-氯化银电极	(375)
二、荧光分析法的基本原理	(355)	§ 20-3 指示电极	(375)
三、荧光分析法的仪器	(356)	一、金属-金属离子电极(第一类电极)	(375)
四、荧光分析法的应用	(356)	二、金属-金属难溶盐电极(第二类电极)	(375)
习题	(357)	三、汞电极(第三类电极)	(375)
第十九章 原子吸收分光光度法	(358)	四、惰性金属电极(零类电极)	(376)
§ 19-1 原子吸收分光光度法概论	(358)	五、膜电极——离子选择性电极	(376)
§ 19-2 原子吸收分光光度法的基本原理	(358)	§ 20-4 离子选择性电极的主要性能	(381)
一、原子吸收分光光度法的理论基础	(358)	§ 20-5 直接电势法	(381)
二、原子吸收与原子浓度的关系	(360)	一、溶液 pH 值的测定	(381)
三、原子吸收的测量	(361)	二、标准曲线法	(383)
§ 19-3 原子吸收分光光度计	(363)	三、标准溶液加入法(增量法)	(384)
一、光源	(363)	四、影响测定准确度的因素	(385)
二、原子化系统	(364)	§ 20-6 离子选择电极在生物学中的应用	(385)
三、分光系统	(365)	§ 20-7 电势滴定法	(386)
四、检测系统	(365)	一、电势滴定法终点的确定方法	(386)
§ 19-4 原子吸收分光光度法中的干扰及其消除	(366)	二、电势滴定法的应用——指示电极的选择	(388)
一、化学干扰	(366)	习题	(389)
二、光谱干扰	(366)	第二十一章 色谱分析法	(391)
三、物理干扰	(367)	§ 21-1 色谱分析法概论	(391)
§ 19-5 原子吸收分光光度法分析条件的选择和定量分析的方法	(367)	一、色谱分析法简介	(391)
一、分析条件的选择	(367)	二、气相色谱法的分析流程及仪器的基本部件	(392)
二、定量分析的方法	(367)	§ 21-2 气相色谱法的基本理论	(393)
§ 19-6 原子吸收分光光度法测定的灵敏度和检出极限	(368)	一、气固色谱和气液色谱的分离过程	(393)
一、灵敏度	(368)		

二、色谱流出曲线及有关术语	(393)	§ 22-3 分析化学中常用的分离方法	(420)
三、气相色谱法分离的理论基础	(395)	一、分离过程	(420)
§ 21-3 气相色谱法固定相和分离操作条件的选择	(400)	二、常用的分离方法	(421)
一、固定相及其选择	(400)	习题	(432)
二、分离操作条件的选择	(403)	主要参考书	(434)
§ 21-4 气相色谱检测器	(404)	习题答案	(435)
一、检测器的主要性能指标	(404)	附录	(441)
二、气相色谱常用的检测器	(405)	一、一些重要的物理常数	(441)
§ 21-5 气相色谱的定性及定量分析方法	(407)	二、一些物质的 $\Delta_f H_m^\circ$, $\Delta_f G_m^\circ$ 和 S_m°	(441)
一、定性分析的方法	(408)	三、一些弱电解质的标准解离常数	(446)
二、定量分析的方法	(408)	四、常用缓冲溶液的 pH 范围	(447)
§ 21-6 气相色谱法在生物学中的应用	(411)	五、难溶电解质的溶度积	(448)
一、分析要求	(411)	六、元素的原子半径	(449)
二、应用示例	(411)	七、元素的第一电离能	(450)
§ 21-7 高效液相色谱法简介	(413)	八、一些元素的电子亲合能	(451)
一、高效液相色谱法的特点	(413)	九、元素的电负性	(452)
二、高效液相色谱分析的分离原理及其流程	(413)	十、一些化学键的键能	(453)
三、高效液相色谱法的分类	(414)	十一、鲍林离子半径	(453)
习题	(415)	十二、配离子的积累稳定常数	(454)
第二十二章 复杂物质的综合分析及分析化学中常用的分离方法	(416)	十三、软硬酸碱分类	(454)
§ 22-1 概论	(416)	十四、标准电极电势	(455)
一、剖析方法的特点及一般程序	(416)	十五、金属离子与氨羧配位剂形成的配合物稳定常数的对数值	(459)
二、复杂物质试样的采集方法	(418)	十六、一些配位滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	(460)
§ 22-2 试样的预处理	(418)	十七、金属羟基配合物的稳定常数	(461)
一、试样的分解	(418)	十八、一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$ 值	(461)
二、生物试样的保存	(419)	十九、条件电极电势 $E^{\circ\prime}$ 值	(462)
		二十、一些化合物的摩尔质量	(463)
		二十一、指数加减法表	(465)
		二十二、元素周期表	

第一章 气体和溶液

学习要求:

1. 掌握理想气体状态方程式及其应用。
2. 掌握道尔顿分压定律。
3. 理解稀溶液的依数性及其应用。
4. 熟悉溶胶的结构、性质、稳定性及聚沉作用。
5. 了解大分子溶液与凝胶。

物质通常以三种不同的聚集状态存在,即气态、液态和固态。这一章我们概括地介绍气态和溶液。

§1-1 气 体

一、理想气体状态方程式

我们把分子本身不占体积,分子间没有相互作用力的气体称为理想气体。理想气体实际上是不存在的,它是一种科学的抽象。我们通常遇到的实际气体均是非理想气体,因为它的分子本身既占有体积,而且分子间又有作用力存在。但是当实际气体处于低压(低于数百千帕)高温(高于 273 K)的条件下,这时分子间距离甚大,气体的体积已远远超过分子本身所占的体积,因而可忽略后者,而且分子间作用力也因分子间距离拉大而迅速减小,故可把它近似地看作理想气体。

理想气体状态方程式为:

$$pV = nRT \quad (1-1)$$

该方程式表明了气体的压力(p),体积(V),温度(T)和物质的量(n)之间的关系。 R 称摩尔气体常数,其数值及单位可用下面的方法来确定:已知在标准状况($p = 101.325 \text{ kPa}$, $T = 273.15 \text{ K}$)下,1 mol 气体的标准摩尔体积为 $22.4141 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,则

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.4141 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.315 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

R 也可取 $8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^① 等单位。

理想气体状态方程还可表示为另一些形式：

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

$$pM = \rho RT \quad (1-3)$$

式中 m 为气体的质量, 单位为 kg ; M 为摩尔质量, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ 为密度, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。利用式(1-1)、式(1-2)或式(1-3), 可进行一些有关气体的计算。

例 1-1 一学生在实验室中, 在 73.3 kPa 和 25°C 下收集得 250 mL 某气体。在分析天平上称量, 得气体净质量为 0.118 g 。求这种气体的相对分子质量。

解 将上述数据代入式(1-2), 得

$$\begin{aligned} M &= \frac{mRT}{pV} = \frac{0.118 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{73.3 \text{ kPa} \times 250 \times 10^{-3} \text{ L}} \\ &= 16.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

或 $M = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以该气体的相对分子质量为 16.0 。

二、道尔顿(Dalton)分压定律

气体常以混合物的形式存在。如果将几种彼此不发生化学反应的气体放在同一容器中, 则各种气体如同单独存在时一样充满整个容器。当几种气体混合后, 各种气体的压力将发生什么变化呢? 1801 年道尔顿通过实验发现: 混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和。所谓某组分的分压力是指该组分在同一温度下单独占有混合气体的容积时所产生的压力。以上关系就称做道尔顿分压定律。

若用 p_1, p_2, \dots 表示气体 $1, 2, \dots$ 的分压力, p 代表总压力, 则道尔顿分压定律可表示为

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

或 $p = \sum p_i \quad (1-4)$

设有一混合气体, 有 i 个组分, p_i 和 n_i 分别表示各组分分压和物质的量, V 为混合气体的体积, 则

$$p_i = \frac{n_i}{V}RT \quad (1-5)$$

由道尔顿分压定律可知

$$p = \sum p_i = \sum n_i \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \quad (1-6)$$

式中 n 为混合气体的物质的量。由此可见, 气体状态方程式不仅适用于某一纯净气体, 也适用于气体混合物。

^① $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$ 。

将式(1-5)除以式(1-6),可得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

或

$$p_i = \frac{n_i}{n} p \quad (1-7)$$

若令

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

则

$$p_i = x_i p \quad (1-8)$$

式(1-8)中的 x 称摩尔分数,可用来表示混合物中某种物质的含量。混合物中某组分的摩尔分数即为该组分的物质的量占混合物中总物质的量的分数。例如某混合物由 A、B 两组分组成,它们的物质的量分别为 n_A, n_B ,则 A 组分的摩尔分数 x_A 和 B 组分的摩尔分数 x_B 分别为

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n}$$

由于

$$n = n_A + n_B$$

显然

$$x_A + x_B = 1$$

即混合物中各组分摩尔分数之和必等于 1。由此可见,式(1-8)表示混合气体某组分的分压力等于该组分的摩尔分数与混合气体总压力的乘积。这是道尔顿分压定律的另一种表达形式。

应当指出,只有理想气体才严格遵守道尔顿分压定律,实际气体只有在低压和高温下,才近似适用。

道尔顿分压定律对于研究气体混合物非常重要。在实验室中常用排水取气法收集气体(图 1-1)。用这种方法收集的气体中总是含有饱和的水蒸气。在这种情况下所测出的压力应是混合气体的总压力,即

$$p(\text{总压}) = p(\text{气体}) + p(\text{水蒸气})$$

水的饱和蒸气压仅与水的温度有关,可从表 1-1 中查出。因此气体的分压力应该是总压力减去该温度下的饱和水蒸气压。

例 1-2 在 17°C , 99.3 kPa 的气压下,用排水取气法收集氮气 150 mL 。求在标准状况下该气体经干燥后的体积。

解 查表 1-1, 17°C 的饱和水蒸气压为 1.93 kPa

$$\therefore p(\text{N}_2) = (99.3 - 1.93) \text{ kPa} = 97.4 \text{ kPa}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{p_2 T_1} = \frac{97.4 \text{ kPa} \times 150 \text{ mL} \times 273 \text{ K}}{101.3 \text{ kPa} \times 290 \text{ K}}$$

$$= 136 \text{ mL}$$

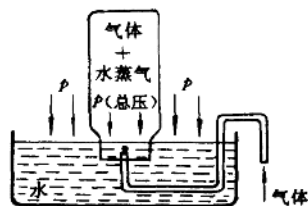


图 1-1 用排水取气法收集气体

表 1-1 水在不同温度下的饱和蒸气压

温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa	温度/℃	压力/kPa
0	0.61	18	2.07	40	7.37
1	0.65	19	2.20	45	9.59
2	0.71	20	2.33	50	12.33
3	0.76	21	2.49	55	15.73
4	0.81	22	2.64	60	19.92
5	0.87	23	2.81	65	25.00
6	0.93	24	2.97	70	31.16
7	1.00	25	3.17	75	38.54
8	1.07	26	3.36	80	47.34
9	1.15	27	3.56	85	57.81
10	1.23	28	3.77	90	70.10
11	1.31	29	4.00	95	84.54
12	1.40	30	4.24	96	87.67
13	1.49	31	4.49	97	90.94
14	1.60	32	4.76	98	94.30
15	1.71	33	5.03	99	97.75
16	1.81	34	5.32	100	101.32
17	1.93	35	5.63	101	105.00

例 1-3 在 25℃ 下, 将 0.100 mol 的 O_2 和 0.350 mol 的 H_2 装入 3.00 L 的容器中, 通电后氧气和氢气反应生成水, 剩下过量的氢气。求反应前后气体的总压和各组分的分压。

解 反应前

$$p(O_2) = \frac{0.100 \text{ mol} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.00 \text{ L}} = 82.6 \text{ kPa}$$

$$p(H_2) = \frac{0.350 \text{ mol} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.00 \text{ L}} = 289 \text{ kPa}$$

$$p = 82.6 \text{ kPa} + 289 \text{ kPa} = 372 \text{ kPa}$$

通电时 0.100 mol O_2 只与 0.200 mol H_2 反应生成 0.200 mol H_2O , 而剩余 0.150 mol H_2 。液态水所占的体积与容器体积相比可忽略不计, 但由此产生的饱和水蒸气却必须考虑。因此反应后

$$p(H_2) = \frac{0.150 \text{ mol} \times 8.315 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.00 \text{ L}} = 124 \text{ kPa}$$

$$p(H_2O) = 3.17 \text{ kPa} \quad (\text{由表 1-1 查得})$$

$$p = 124 \text{ kPa} + 3.17 \text{ kPa} = 127 \text{ kPa}$$

*§ 1-2 水

一、天然水源

水, 如同空气和阳光一样, 是人类生存的物质基础。生命过程离不开水, 在动植物组织内水是最丰富的物